

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-131370

(43)Date of publication of application : 09.05.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
G03F 7/004
// H05K 3/00

(21)Application number : 2001-326528

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.2001

(72)Inventor : FUJIWARA TAKESHI
OHASHI TAKESHI
ICHIKAWA TATSUYA

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition having high sensitivity and excellent chemical resistance (plating resistance) and useful to increase the density and resolution of printed wiring and to further provide a photosensitive resin composition having excellent mechanical strength, flexibility, adhesion, resolution and chemical resistance.

SOLUTION: The photosensitive resin compositions comprise (A) a binder polymer, (B) a photopolymerizable compound having at least one polymerizable ethylenically unsaturated group in one molecule and (C) a photopolymerization initiator, wherein the component (B) comprises a compound of formula (I) and a compound of formula (II) as essential components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-131370

(P2003-131370A)

(43) 公開日 平成15年5月9日 (2003.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 2 H 0 2 5
7/004	5 1 2	7/004	5 1 2
// H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	F

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-326528(P2001-326528)

(22) 出願日 平成13年10月24日 (2001.10.24)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 藤原 健史

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 大橋 武志

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 市川 立也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

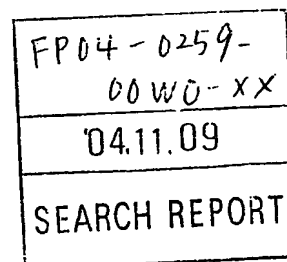
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント

(57) 【要約】

【課題】 高感度、耐薬品性（耐めっき性）、が優れる感光性樹脂組成物を提供するものであり、プリント配線の高密度化及び高解像化に有用である。さらに機械強度、柔軟性、密着性、解像度及び耐薬品性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

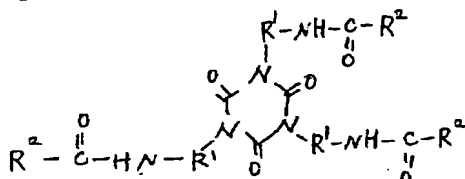
【解決手段】 (A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び (C) 光重合開始剤を含有してなり、前記 (B) 成分が一般式 (I) であらわされる化合物及び一般式 (I I) で表される化合物を必須成分として含む感光性樹脂組成物。



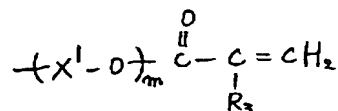
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなり、前記(B)成分が一般式(1)

【化1】

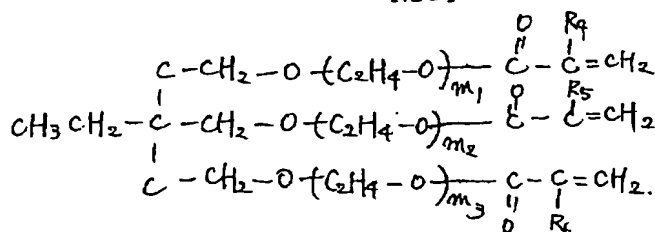


【式中、R¹は炭素数1～12のアルキレン基を示し、3個のR¹は同一でも異なってもよく、R²は【化2】



(ただし、R³は水素原子又はメチル基を示し、Xは炭素数1～6のアルキレン基を示し、nは1～14の整数であることを示す)を示し、3個のR³は同一でも異なってもよい)であらわされる化合物及び一般式(11)

【化3】



(式中、R⁴、R⁵及びR⁶はH又はCH₃であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、m₁、m₂、m₃は、m₁+m₂+m₃が15～27の範囲にある正の整数である。)で表される化合物を必須成分として含む感光性樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分、(B) 成分及び(C) 成分の使用割合が、(A) 成分及び(B) 成分の総量100重量部に対し、(A) 成分が40～80重量部、(B) 成分が20～60重量部及び(C) 成分が0.1～20重量部であり、(B) 成分中の上記一般式(1)で表される化合物が3重量部以上含まれ、且つ上記一般式(1)で表される化合物が3重量部以上含まれる請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメントに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。プリント配線板は、感光性エレメントを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後硬化部分を基板上から剝離除去する方法によって製造されている。

【0003】 この未露光部の除去を行う現像液としては、炭酸水素ナトリウム溶液等を使用するアルカリ現像

型が主流になっており、現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物を溶解する能力があれば使用可能であり、現像時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散せられる。

【0004】 近年のプリント配線板の高密度化に伴い、銅基板とパターン形成された感光性樹脂組成物層との接触面積が小さくなる為、現像、エッチング又はめっき処理工程で優れた接着性、機械強度、耐薬品性、柔軟性等が要求されると共に解像度が要求される。

【0005】 種種の特性のうち、耐薬品性を向上させるのにイソシアヌレート環をもつ光重合性化合物を使用する方法が、特開昭60-77844号公報、特開昭62-2-90705号公報、特開昭60-14212号公報、特開昭59-222480号公報、特開平1-14190号公報、特開昭57-55914号公報、特開平5-216224号公報、特開平5-273754号公報等に記載されているが、硬化膜が硬く、脆いという欠点がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 請求項1記載の発明は、高感度、耐薬品性(耐めっき性)、が優れる感光性樹脂組成物を提供するものであり、プリント配線板の高密度化及び高解像化に有用である。

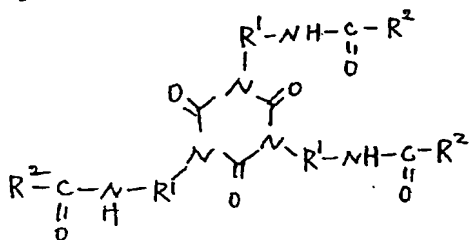
【0007】 請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果を奏し、さらに機械強度及び柔軟性、密着性および解像度が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0008】 請求項3及び4記載の発明は、請求項1又は2記載の発明の効果を奏し、さらに耐薬品性が優れる感光性樹脂組成物を提供するものである。

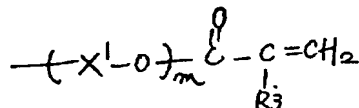
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有してなり、前記(B)成分が一般式(1)

【化4】

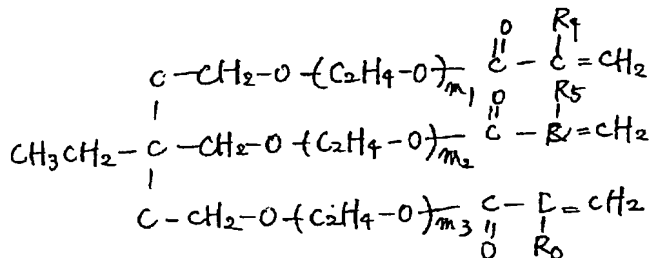


【式中、R¹は炭素数1～12のアルキレン基を示し、3個のR¹は同一でも異なってもよく、R²は【化5】



(ただし、R³は水素原子又はメチル基を示し、Xは炭素数1～6のアルキレン基を示し、nは1～14の整数であることを示す)を示し、3個のR³は同一でも異なってもよい)であらわされる化合物及び一般式(11)

【化6】



(式中、R⁴、R⁵及びR⁶はH又はCH₃であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、m₁、m₂、m₃は、m₁+m₂+m₃が15～27の範囲にある正の整数である。)で表される化合物を必須成分として含む感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、

(A)成分、(B)成分及び(C)成分の使用割合が、

(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、

(A)成分が40～80重量部、(B)成分が20～60重量部及び(C)成分が0.1～20重量部であり、

(B)成分中の上記一般式(1)で表される化合物が3重量部以上含まれ、且つ上記一般式(11)で表される化合物が3重量部以上含まれる請求項1記載の感光性樹脂組成物に関する。また、本発明は、請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメントに関する。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、特に制限は無く、例えば、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂又はメタクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることが出来る。

【0011】本発明における(A)成分のバインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することが出来る。

【0012】上記(A)バインダーポリマーは、分散度

(重量平均分子量/数平均分子量)が1.0～6.0でありことが好ましく、1.0～3.0であることがより好ましい。分散度が6.0を超えると密着性及び解像度が低下する傾向がある。但し、本発明における重量平均分子量及び数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレン換算した値を使用したものである。

【0013】上記(A)バインダーポリマーの重量平均分子量は、20,000～300,000であることが好ましく、40,000～150,000であることがより好ましい。重量平均分子量が、20,000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300,000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。

【0014】上記(A)バインダーポリマーとしては、分散度が1.0～6.0であれば特に制限はなく、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0015】上記(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン等のα-位若しくは芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-n-ブチ

ルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、 α -ブromo(メタ)アクリル酸、 α -クロル(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、 β -スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、一般式(11)

【0016】

【化7】



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は炭素数1~12のアルキル基を示す)で表される化合物、これらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換した化合物などが挙げられる。

【0017】上記一般式(11)中の R^4 で示される炭素数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。上記一般式(11)で表される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸プロピルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ノニルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ウンデシルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル、等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0018】また、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。また、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、可とう性の見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含有させることが好まし

い。

【0019】上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、0.1~30重量%含むことが好ましく、1~28重量%含むことがより好ましく、1.5~27重量%含むことが特に好ましい。この含有量が0.1重量%未満では、密着性が劣る傾向があり、30重量%を超えると、剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

【0020】これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。2種類以上を組み合わせて使用する場合はバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。

【0021】前記(A)バインダーポリマーの酸価は、100~500mg KOH/gであることが好ましく、100~300mg KOH/gであることがより好ましい。この酸価が100mg KOH/g未満では現像時間が遅くなる傾向があり、500mg KOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。

【0022】前記(B)分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物に、必須成分として含まれる前記一般式(1)及び一般式(11)で表される化合物において、 R^1 である炭素数1~10のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。

【0023】また、 X^1 である炭素数2~6のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基等が挙げられ、解像性、耐メッキ性の見地から、エチレン基が好ましい。上記イソプロピレン基は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ で表される基であり、前記一般式(1)中の $-(\text{X}^1-\text{O})-$ において結合方向は、メチレン基が酸素と結合している場合と、メチレン基が酸素に結合していない場合の2種があり、一種の結合方向でもよいし、二種の結合方向が混在してもよい。また、 $-(\text{X}^1-\text{O}-)$ の繰り返し単位がそれぞれ2以上の時、2以上の X^0 は、各々同一でも相違していてもよく、 X^1 が2種類以上のアルキレン基で構成される場合、2種類以上の $-(\text{X}^1-\text{O})-$ はランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。また、3個の R^1 、3個の R^2 、3個の R^3 及び3個の X^1 は各々同一でも相違していてもよい。また、 m は1~

14の整数であり、2~14であることが好ましい。mが14を超えると耐薬品性が低下する。

【0024】上記一般式(1)で示される化合物の市販品としては例えば、UA-21(新中村化学工業(株)商品名)がある。一般式(1)で表される化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0025】本発明における(B)成分の光重合性不飽和化合物中の前記一般式(11)で表されるエチレン性不飽和化合物において、R⁴、R⁵及びR⁶は各々独立に水素原子又はメチル基である。

【0026】また、m₁、m₂、m₃は正の整数であり、m₁+m₂+m₃は15~27であることが必要である。

【0027】本発明における(A)バインダーポリマーの配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、40~80重量部とすることが好ましく、45~70重量部とすることがより好ましい。この配合量が40重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして用いた場合に、塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると光感度が不十分となる傾向がある。

【0028】前記(B)光重合性化合物の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、20~60重量部とすることが好ましく、30~55重量部とすることがより好ましい。この配合量が20重量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、60重量部を超えると光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0029】また、本発明における(B)成分中の必須成分である前記一般式(1)及びj前記一般式(11)で表される化合物の配合量は、(B)成分の総量100重量部に対して、10~90重量部であることが好ましく、60~90重量部であることがより好ましい。この配合量が10重量部未満であると、テント信頼性が劣る傾向があり、90重量部を超えると、密着性が低下する傾向がある。また、前記一般式(111)で表される化合物の配合量は、(B)成分の総量100重量部に対して、10~50重量部であることが好ましく、20~40重量部であることがより好ましい。この配合量が10重量部未満であると、剥離時間が長くなる傾向があり、50重量部を超えると密着性が低下する傾向がある。

【0030】前記(C)光重合開始剤の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、0.2~10重量部であることがより好ましい。この配合量が0.1重量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると露光の際に組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0031】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモ

フェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N、N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30~60重量%程度の溶液として塗布することができる。

【0033】本発明の感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、金属面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。

【0034】また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1~100μmであることが好ましく、1~50μmであることがより好ましい。この厚みが1μm未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100μmを超えると本発明の効果が小さくなり、接着力、解像度が低下する傾向がある。

【0035】前記感光性樹脂組成物層の波長365nmの紫外線に対する透過率が5~75%であることが好ましく、7~60%であることがより好ましく、10~40%であることが特に好ましい。この透過率が5%未満では密着性が劣る傾向があり、75%を超えると解像度が劣る傾向がある。上記透過率は、UV分光計により測定することができ、上記UV分光計としては、(株)日立製作所製228A型Wビーム分光光度計等が挙げられる。

【0036】上記感光エレメントとして使用する場合は、支持体は、厚みが5~25μmであることが好ましく、8~20μmであることがより好ましく、10~16μmであることが特に好ましい。この厚みが5μm未満では現像前の支持体はく離の際に破ける傾向があり、25μmを超えると解像度が低下する傾向がある。

【0037】上記支持体のヘーズは0.001~5.0であることが好ましく、0.001~2.0であることがより好ましく、0.01~1.8であることが特に好ましい。このヘーズが2.0を超えると、解像度が低下する傾向がある。上記ヘーズはJIS K 7105に準拠して測定したものであり、例えば、NDH-1001DP(日本電色工業(株)製、商品名)等の市販の濁

度計などで測定が可能である。

【0038】上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムなどが挙げられる。

【0039】前記感光エレメントとして使用する場合の保護フィルムは、厚みが5~30 μ mであることが好ましく、10~28 μ mであることがより好ましく、15~25であることが特に好ましい。この厚みが5 μ m未満ではラミネートの際、保護フィルムが破れる傾向があり、30 μ mを超えると廉価性に劣る傾向がある。

【0040】上記保護フィルムのフィルム長手方向の引張強さが13MPa以上であり、フィルム幅方向の引張強さが9MPa以上であることが好ましい。

【0041】上記フィルム長手方向の引張強さは13MPa以上であることが好ましく、13~100MPaであることがより好ましく、14~100MPaであることが特に好ましく、15~100MPaであることが非常に好ましく、16~100MPaであることが極めて好ましい。この引張強さが13MPa未満ではラミネートの際、保護フィルムが破れる傾向がある。

【0042】上記フィルム幅方向の引張強さは9MPa以上であることが好ましく、9~100MPaであることがより好ましく、10~100MPaであることが特に好ましく、11~100MPaであることが非常に好ましく、12~100MPaであることが極めて好ましい。この引張強さが9MPa未満ではラミネートの際、保護フィルムが破れる傾向がある。

【0043】上記引張強さはJIS C 2318-1997(5.3.3)に準拠して測定することができ、例えば、東洋ボールドウィン(株)製商品名テンシロン等の市販の引張強さ試験機などで測定が可能である。

【0044】また、これら支持体及び保護フィルムは、後に感光性樹脂組成物層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであってはならないが、特に制限はなく必要に応じて処理を行ってもよい。更にこれらの支持体、保護フィルムは必要に応じて帯電防止処理が施されていてもよい。

【0045】このようにして得られる支持体と感光性樹脂組成物層との2層からなる感光性エレメント及び支持体と感光性樹脂組成物層と保護フィルムとの3層からなる感光性エレメントは、例えば、そのまま又は感光性樹脂組成物層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとって貯蔵される。

【0046】上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板上に圧着することにより積層する方法などが挙げられ、密着性及び追従

性の見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光性樹脂組成物層の加熱温度は70~130℃とすることが好ましく、圧着圧力は、0.1~1.0MPa程度(1~10kgf/cm²程度)とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を前記のように70~130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

【0047】このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま、活性光線を照射してもよく、また、不透明の場合には、当然除去する必要がある。活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

【0048】次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、ウェット現像、ドライ現像等で未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。ウェット現像の場合には、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1~5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1~5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1~5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1~5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9~11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。上記水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と一種以上の有機溶剤とからなる。ここでアルカリ物質としては、前記物質以外に、例えば、ホウ砂やメタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチ

ルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ジアミノプロパノール-2、モルホリン等が挙げられる。現像液のpHは、レジストの現像が十分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8~12とすることが好ましく、pH9~10とすることがより好ましい。上記有機溶剤としては、例えば、三アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1~4のアルコール、シ基をもつアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。有機溶剤の濃度は、通常、2~90重量%とすることが好ましく、その温度は、現像性にあわせて調整することができる。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。単独で用いる有機溶剤系現像液としては、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、引火防止のため、1~20重量%の範囲で水を添加することが好ましい。また、必要に応じて2種以上の現像方法を併用してもよい。現像の方式には、ディップ方式、バトル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0049】現像後の処理として、必要に応じて60~250℃程度の加熱又は0.2~10mJ/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化

して用いてもよい。

【0050】現像後に行われる金属面のエッチングには塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

【0051】本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどがある。次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1~10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1~10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、浸漬方式及びスプレー方式を単独で使用してもよいし、併用してもよい。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよい。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例1~2及び比較例1~6

表1及び表2に示す材料を配合し、溶液を得た。

【0053】

【表1】

材料		配合量 (g)
(A) 成分	メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル及びメタクリル酸エチルを重量比22:45:27:6の割合で共重合させた、重量平均分子量100,000、酸価144mgKOH/gの共重合体をメチルセルソルブ/トルエン (6/4、重量比) に固形分40重量%になるように溶解させた溶液	150 (固形分60)
	2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール	3
(C) 成分	N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾエノン	0.2

【表2】

材料		配合量 (g)
添加剤	光硬化剤	0.5
	染料	0.05
	可塑剤	4
	メチルエチルケトン	10
	トルエン	10
メタノール		3

【0054】

【0055】得られた溶液に、表3に示す(B)成分を溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0056】ついで、得られた感光性樹脂組成物の溶液

を、25μ厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成

物層の乾燥後の膜厚は $50\mu\text{m}$ であった。

【0057】一方、銅箔（厚み $35\mu\text{m}$ ）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板（日立化成工業（株）製、商品名MCL-E-61）の銅表面を、#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓（株）製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を 80°C に加熱し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物層を保護フィルムを剥がしながら 120°C のヒートロールを用い $3\text{m}/\text{分}$ の速度でラミネートした。

【0058】次に、高圧水銀灯ランプを有する露光機（オーク（株）製）HMW-201Bを用いて、ネガとしてストファ-21段ステップタブレットを試験片の上に置いて、 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。

【0059】次に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、 30°C で1重量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーし、未露光部分を除去した後、銅張り積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価し、その結果を表4に示した。光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

【0060】また、解像度は、ストファ-の21段ステップタブレットを有するフォトツールと解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が $10/10\sim100/100$ （単位： μm ）の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、ストファ-の21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。ここで、解像度は、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値により評価した。解像度の評価は数値が小さいほど良好な値であり、その結果を表4に示した。

【0061】密着性は現像液に剥離せずに残ったラインの幅（ μm ）で表され、この密着性の数値が小さい程、細いラインでも銅張り積層板から剥離せずに銅張り積層板に密着していることから密着性が高い事を示す。

【0062】耐めっき性は、上記のようにラミネートし、所定の露光量により露光を行い、次いで、上記現像液により現像後、脱脂浴（PC-455（メルテックス社製）25重量%）に5分間浸漬し、水洗した。次いで、ソフトエッチング浴（過硫酸アンモニウム $150\text{g}/\text{リットル}$ ）に2分間浸漬し、水洗した。次いで、10重量%硫酸浴に1分間浸漬するという順に前処理を行い、硫酸銅めっき浴（硫酸銅 $75\text{g}/\text{リットル}$ 、硫酸 $190\text{g}/\text{リットル}$ 、塩素イオン 50ppm 、カパーグリーンPCM（メルテックス社製） $5\text{ミリリットル}/\text{リットル}$ ）に入れ、硫酸銅めっきを室温下、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で40分間行った。

【0063】その後、水洗して、10重量%ハウフツ化水素酸に1分間浸漬し、ハンダめっき浴（45重量%ハウ

フツ化スズ $64\text{ミリリットル}/\text{リットル}$ 、45重量%ハウフツ化鉛 $22\text{ミリリットル}/\text{リットル}$ 、42重量%ハウフツ化水素酸 $200\text{ミリリットル}/\text{リットル}$ 、プルティンLAコンダクティビティーソルト（メルテックス社製） $20\text{g}/\text{リットル}$ 、プルティンLAスターター（メルテックス社製） $41\text{ミリリットル}/\text{リットル}$ ）に入れ、半田めっきを室温下、 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ で15分間行った。

【0064】水洗、乾燥後、耐めっき性を調べるため直ちに90-ピールオフ試験を行い、結果を表3に示した。90-ピールオフ試験とは、めっき処理が施された基板にセロハンテープを貼り、ゴムローラでよく密着させ、これをピール角度 90° で瞬時に引き剥がし、セロハンテープへのレジスト転写度合いを観察することである。また、 90° ピールオフ試験後、レジストを剥離し、上方から光学顕微鏡、投影機等を用いて、半田めっきのもぐりの有無を観察し、結果を表4に示した。半田めっきのもぐりが生じた場合、透明なレジストを介して、その下部に半田めっきにより析出した半田が観察される。

【0065】また、別の試験片を、ストファ-21段ステップタブレットで8段を示す露光量で、露光、現像後、クロスカット試験（JIS-K-5400）を行い、結果を表4に示した。クロスカット試験とは、感光性エレメントが積層された回路形成用基板の中央に、カッターガイドを用いて、直交する縦横11本ずつの平行線を 1mm の間隔で引き、 1cm^2 の中に100個の正方形ができるように基盤目状の切り傷をつけ、傷の状態を評価することである。なお、切り傷は、カッターナイフの刃先を感光性エレメントに対して $35\sim45^\circ$ の範囲の一定の角度に保ち、感光性樹脂組成物層を貫通して回路形成用基板に届くように、切り傷1本について0.5秒かけて等速に引く。傷の状態の評価は以下の通りである。

10点：切り傷の1本ごとが細く、両面が滑らかであり、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれない。

8点：切り傷の交点にわずかなはがれがあり、正方形の一目一目にははがれがなく、欠損部の面積が全正方形面積の5%以内である。

6点：切り傷の両側と交点とにはがれがあり、欠損部の面積が全正方形面積の5～15%である。

4点：切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積が全正方形面積の15～35%である。

2点：切り傷によるはがれの幅が4点よりも広く、欠損部の面積が全正方形面積の35～65%である。

0点：欠損部の面積が全正方形面積の65%以上である。

【0066】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
UA21 ^{※1}	20	10	40	—	20	20	—	—
TMPTE ^{※2}	20	30	—	40	—	—	20	20
ポリプロピレングリコールジアクリレート	—	—	—	—	20	—	20	—
γ-クロロ-β-ヒドロキシプロピルβ'-メタクリロイルオキシエチル-0-フタレート	—	—	—	—	—	20	—	20
解像性	45	50	70	50	70	70	60	60
密着性	50	45	60	50	60	60	70	60
クロスカット	10	10	8	10	9	9	9	9
光感度 (ST)	10	10	10	8	10	10	8	9
耐マッ キ性	割がれ もぐり	無し	無し	有り	無し	無し	有り	有り
	無し	無し	無し	有り	無し	無し	有り	有り

※1：前記一般式 (I) 及び前記一般式 (II) において、R¹が-C₆H₄、R₂が-CH₃、X¹が-CH₂CH₂、m は4 (平均値) の化合物

※2：前記一般式 (I) において、m₁+m₂+m₃=21である化合物

【0067】表3から明らかなように、実施例1及び2は、比較例1～6に対して解像度、密着性、及びクロスカット性が優れ、かつ耐めつき性も良好である。

【0068】

【発明の効果】請求項1記載の感光性樹脂組成物は、高

感度、耐薬品性（耐めつき性）に優れ、プリント配線の高密度化及び高解像化に有用である。

【0069】請求項2記載の光性樹脂組成物は、請求項1記載の発明の効果を奏し、さらに機械強度及び柔軟性、密着性および解像度が優れるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA06 AA10 AA14 AB15 AC01
AD01 BC14 BC43 BC49 BC82
CA00 CB43 FA17 FA39